

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-114116

(43)Date of publication of application : 07.05.1996

(51)Int.Cl.

F01N 3/28

F01N 3/28

B01D 53/86

B01D 53/94

(21)Application number : 06-280080

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES &  
DEV LAB INC

(22)Date of filing : 18.10.1994

(72)Inventor : YOKOTA KOJI  
SAIKI MOTOHISA  
KATAOKA MASAO  
OSHIMA YUJIRO

## (54) THREE WAY EXHAUST EMISSION CONTROL METHOD, CATALYTIC CONVERTER AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the purification factor, and to enlarge the A/F window by arranging a low-oxidation active zone upstream in the exhaust flow, and arranging a high-oxidation active zone downstream, and passing the exhaust in order between them.

CONSTITUTION: The exhaust 19 is led into a low-oxidation active zone 11. In this low-oxidation active zone, NOX is mainly purified, and the low-oxidation active catalyst for restricting the oxidation reaction of CO, HC is carried. In the case where the exhaust 19 exists in the lean side due to the catalyst, NOX is purified. Next, after passing the low-oxidation active zone 11, the exhaust 19 is led into a high-oxidation active zone 12. Ordinary three dimensional catalyst is carried in the high-oxidation active zone 12. In the case where the exhaust 19 exists in the rich side, NOX, CO, HC, which can not be purified in the low-oxidation active zone 11, can be purified at a degree as same as the conventional technique.

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

REST AVAILABLE COPY

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the 3 yuan exhaust air purification approach which purifies NO<sub>x</sub> under exhaust air discharged from engines, such as for example, a jump-spark-ignition system, a compression ignition type, and Stirling, CO, and HC, the catalytic converter used for the purification approach, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] If conventionally in charge of exhaust air purification of an automobile engine etc., they are CO, HC, and NO<sub>x</sub> within one catalytic converter. The so-called 3 yuan exhaust air purification approach to purify is performed. What built in in housing the three way component catalyst which comes to support three way component catalyst components, such as platinum (Pt), a platinum rhodium alloy (Pt-Rh), and palladium (Pd), to support as a catalytic converter used for the above-mentioned 3 yuan exhaust air purification approach is used.

[0003] By the way, it is CO, HC, and NO<sub>x</sub> under exhaust air by the above-mentioned three way component catalyst. It is an "air-fuel ratio" (it considers as A/F below) at the time equal (when it is A/F=14.7, however a gasoline) to theoretical air fuel ratio that coincidence purification is performed most efficiently. Moreover, as shown in drawing 4, the "excess air factor" (it considers as Following  $\lambda$ ) in theoretical air fuel ratio is equal to 1.

[0004] CO and the rate of purification of HC get worse to the rich side from which Above  $\lambda$  became one or less and A/F became below theoretical air fuel ratio ( $\lambda \leq 1$ , A/F  $\leq 14.7$ ). On the other hand, A/F sets to the rarefaction side which became larger than theoretical air fuel ratio more greatly than 1 ( $\lambda > 1$ , A/F  $> 14.7$ ), and Above  $\lambda$  is NO<sub>x</sub>. The rate of purification gets worse remarkably. Therefore, in performing the exhaust air purification approach of 3 yuan, engine combustion always needs to discharge exhaust air holding  $\lambda$  of pinpointing within the limits near the theoretical air fuel ratio, and A/F. Therefore, it is necessary to control the mixing percentage of the air in an engine, and a fuel etc. suitably. And generally as the above-mentioned specific range, a "A/F window" is adopted.

[0005] As it is indicated in drawing 4 as the above-mentioned A/F window, the section divided by "the location where  $\lambda = 1$ , i.e., A/F, becomes equal to theoretical air fuel ratio", and the "location where the rate of NO<sub>x</sub> purification becomes 60% at a rarefaction side" is expressed. Moreover, it sets to a rarefaction side and the size of an A/F window is NO<sub>x</sub>. It is expressed by  $\Delta\lambda$  which subtracted 1 from the value of  $\lambda$  from which the rate of purification becomes 60%. For example, the size of the A/F window of the three way component catalyst shown in drawing 4 is  $\Delta\lambda = 0.004$ .

[0006] And in order to raise the purification effectiveness of exhaust air in the above-mentioned 3 yuan exhaust air purification approach, it is known that what is necessary is just to make the amount of support of the three way component catalyst of a catalytic converter increase.

[0007]

[Problem(s) to be Solved] However, the following problems occur by making the amount of catalysts of a catalytic converter increase. That is, it is NO<sub>x</sub> by the side of rarefaction although the relation between  $\lambda$  and NO<sub>x</sub> in a catalytic converter, CO, and the rate of purification of HC changes and the rate of purification in  $\lambda = 1$ , i.e., theoretical air fuel ratio, improves by

making the amount of support of a catalyst increase. The rate of purification will fall. For this reason, the width of face of an A/F window becomes narrow. Therefore, more precise A/F control is needed and there is a possibility that the cost of an engine or its operation control system etc. may increase.

[0008] In view of this trouble, the rate of purification of this invention is high, and it tends to offer the large 3 yuan exhaust air purification approach, the catalytic converter, and its manufacture approach of an A/F window.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In the 3 yuan exhaust air purification approach which purifies the exhaust air with which this invention is discharged from an engine with a three way component catalyst to the upstream of exhaust air flow When a rarefaction side has exhaust air rather than theoretical air fuel ratio, it is mainly NO<sub>x</sub>. The bottom acid-ized activity zone in which the three way component catalyst for purifying was formed is arranged. On the other hand, to the downstream It is NO<sub>x</sub> when a rich below theoretical air fuel ratio side has exhaust air. And the high oxidation activity zone in which the three way component catalyst for purifying CO and HC was formed is arranged, and 3 yuan characterized by passing sequential exhaust air among these is in the exhaust air purification approach.

[0010] What should be most observed in this invention is arranging the above-mentioned bottom acid-ized activity zone to the upstream of exhaust air flow, and arranging the above-mentioned quantity oxidation activity zone to the downstream.

[0011] When a rarefaction side has exhaust air, the above-mentioned bottom acid-ized activity zone is set to the bottom acid-ized active state with which oxidation of HC and CO is controlled so that it may mention later. In order that the above-mentioned bottom acid-ized activity zone may hold an above-mentioned condition, the support concentration to the support of a catalyst component is thin rather than the three way component catalyst of a high oxidation activity zone. In addition, the above-mentioned quantity oxidation activity zone is set to an oxidation active state comparable as the conventional three way component catalyst, and its support concentration of a catalyst is also comparable as the conventional catalytic converter.

[0012] Next, the configuration of a catalytic converter for attaining the above-mentioned 3 yuan exhaust air purification approach is explained. In the catalytic converter which comes to arrange the three way component catalyst for purifying the exhaust air discharged from an engine in housing namely, to the upstream of exhaust air flow When a rarefaction side has exhaust air rather than theoretical air fuel ratio, it is mainly NO<sub>x</sub>. The bottom acid-ized activity zone in which the three way component catalyst for purifying was formed is arranged. On the other hand, to the downstream It is NO<sub>x</sub> when a rich below theoretical air fuel ratio side has exhaust air. And it is the catalytic converter characterized by coming to arrange the high oxidization activity zone in which the three way component catalyst for purifying CO and HC was formed.

[0013] Moreover, the three way component catalyst of the above-mentioned bottom acid-ized activity zone has the support concentration of a catalyst component lower than the three way component catalyst of the above-mentioned quantity oxidation activity zone.

[0014] The above-mentioned bottom acid-ized activity zone is established in a part of support of the exhaust air flow upstream which supports a three way component catalyst. In the bottom acid-ized activity zone, the support concentration of the catalyst component per unit volume of support is low so that it may mention later, and bottom acid-ized activity processing is beforehand performed to this catalyst component.

[0015] And the high oxidation activity zone adjoins the above-mentioned bottom acid-ized

activity zone in the downstream of exhaust air flow, and the catalyst concentration is the same as the catalyst concentration of the conventional catalytic converter almost. It can prepare in support with same above-mentioned bottom acid-ized activity zone and high oxidation activity zone. Moreover, it can prepare in different support and each support can also be arranged in housing one by one.

[0016] The catalyst component of the above-mentioned three way component catalyst is one or more sorts chosen from the group of a rhodium, platinum, or palladium, and, as for the support concentration of the catalyst component of the bottom acid-ized activity zone to support, it is desirable that it is 0.001g/l. - 0.5g/l. Moreover, when using platinum as a catalyst component, the rhodium of optimum dose can also be added.

[0017] The above-mentioned support concentration is the weight (g/l.) of the catalyst component supported to per unit volume of support. As for the above-mentioned bottom acid-ized activity zone, it is desirable to carry out support concentration of a catalyst component in 0.001g/l. or more. It is NO<sub>x</sub> when it is less than 0.001g/l. Since the active spot in connection with purification decreases, it is NO<sub>x</sub>. There is a possibility that the rate of purification may fall on the contrary. Moreover, since the effect of the activity fall by deposition of the ash content under exhaust air under exhaust air purification becomes large relatively and degradation becomes remarkable, the stable engine performance is no longer obtained.

[0018] On the other hand, when the above-mentioned support concentration exceeds 1. in 0.5g /, the oxidation activity of a catalyst increases and the calorific value per unit volume increases. For this reason, NO<sub>x</sub> There is a possibility that the rate of purification may fall. In addition, the minimum of more desirable support concentration is 0.03g/l.

[0019] Next, contrary to a bottom acid-ized activity zone, as the support concentration of the catalyst component in the above-mentioned quantity oxidation activity zone has the deep support concentration of a catalyst component, it is more desirable. And when a catalyst component is platinum, it is desirable that support concentration is 2-5g/l. Moreover, when it is palladium, it is desirable that support concentration is 2-20g/l.

[0020] Rather than the upper limit of the above-mentioned range, even if it makes many catalyst components support, since the rate of purification of exhaust air is saturation-like, it has a possibility of becoming the useless catalyst which does not contribute to exhaust air purification. Moreover, there is a possibility that the function of a high oxidation activity zone may fall in the case of under the minimum of the above-mentioned range.

[0021] Next, as for the volume of the above-mentioned bottom acid-ized activity zone, it is desirable that it is 20 times [ 1 time to ] the volume of a high oxidation activity zone. In the case of less than 1 time of a high oxidation activity zone, the volume of the above-mentioned bottom acid-ized activity zone is NO<sub>x</sub>. Before purification finishes, a possibility that exhaust air may flow into a high oxidation activity zone is. In this case, it is NO<sub>x</sub> when a rarefaction side has exhaust air. The rate of purification falls and there is a possibility that an A/F window may become narrow.

[0022] Moreover, it is NO<sub>x</sub> in the middle of a bottom acid-ized activity zone also as volume which exceeds 20 times of a high oxidation activity zone for the volume of a bottom acid-ized activity zone. Most purification is completed. Therefore, NO<sub>x</sub> Purification effectiveness does not improve. In addition, the upper limit of the volume of a bottom acid-ized activity zone is more preferably made into 10 or less times of a high oxidation activity zone.

[0023] Moreover, NO<sub>x</sub> by the side of rarefaction It is NO<sub>x</sub> under exhaust air which passes through a bottom acid-ized activity zone since purification takes time amount. The trajectory die

length of the exhaust air flow which purification ends is required. NO<sub>x</sub> by the side of rich on the other hand Since purification, CO, and HC purification complete for a short time, a high oxidation activity zone may be short.

[0024] For example, if it is the catalytic converter with which a standard-sized car is equipped, the die length of a bottom acid-ized activity zone is 10cm as 30cm and a minimum as an upper limit with desirable still more desirable being referred to as 5cm - 50cm. On the other hand, the die length of a high oxidation activity zone is 1cm as 5cm and a minimum as an upper limit with desirable still more desirable being referred to as 0.5cm - 10cm. That is, exhaust air purification is completed in the middle of each zone as each zone is longer than the above-mentioned upper limit, and there is no semantics which lengthens each zone. On the other hand, if shorter than the above-mentioned minimum, there is a possibility that exhaust air purification may not be completed.

[0025] Next, in manufacturing the above-mentioned catalytic converter When the upstream of exhaust air flow has exhaust air rather than theoretical air fuel ratio at a rarefaction side, it is mainly NO<sub>x</sub>. The bottom acid-ized activity zone in which the three way component catalyst for purifying was formed is arranged. On the other hand, to the downstream When a rich below theoretical air fuel ratio side has exhaust air It is alike and NO<sub>x</sub>. And CO and HC The three way component catalyst for purifying It is the method of manufacturing the catalytic converter for purifying the exhaust air discharged from an engine of having housing which has arranged the prepared high oxidization activity zone. The above-mentioned bottom acid-ized activity zone There is the manufacture approach of the catalytic converter characterized by performing low activation with a temperature of 700 degrees C - 1200 degrees C among the oxidizing atmosphere of 0.05% - 5% of oxygen densities beforehand.

[0026] A thing important here is arranging a high activation zone, after carrying out low activation of the bottom acid-ized activity zone like the above. It is because the above-mentioned bottom acid-ized activity processing is aimed at preventing degradation by condensation in use, and making smooth heat transfer from a three way component catalyst to support by arranging the particle size of a three way component catalyst beforehand, and making it distribute moderately on support. So, don't perform the above-mentioned processing about neither of both zones. Moreover, as for the three way component catalyst of the above-mentioned bottom acid-ized activity zone, it is desirable that the support concentration of a catalyst component is lower than the three way component catalyst of the above-mentioned quantity oxidation activity zone.

[0027] In the above-mentioned low activation, if time amount required for low activation is lengthened or temperature of low activation is not made into the elevated temperature of 1300 degrees C when an oxygen density is less than 0.05%, the target bottom acid-ized activity zone cannot be obtained. In this case, in the support which supports a three way component catalyst, since the alumina which constitutes this metamorphoses and specific surface area falls remarkably, the supported three way component catalyst condenses. Moreover, when a rhodium is used as a three way component catalyst, a rhodium reacts with an alumina and inactivates. By these phenomena, they are oxidization activity and NO<sub>x</sub>. There is a possibility that it may become impossible to balance purification activity.

[0028] On the other hand, when an oxygen density is larger than 5%, the catalyst component in a catalyst condenses to an ununiformity. In this case, NO<sub>x</sub> There is a possibility that the rate of purification may fall. In addition, the more desirable range of the above-mentioned oxygen density is that make an upper limit and it makes a minimum 0.1% 3%.

[0029] Moreover, NO<sub>x</sub> [ when the temperature of the above-mentioned low activation is less

than 700 degrees C, bottom acid-ized activity is not acquired therefore ] by the side of rarefaction Although purification capacity is insufficient, there is fear. On the other hand, in exceeding 1200 degrees C, there is a possibility that the alumina which constitutes support may metamorphose.

[0030] Moreover, as for the processing time of the above-mentioned low activation, it is desirable that it is 1 hour - 10 hours. When the above-mentioned processing time is less than 1 hour, there is a possibility that the same problem as the case where processing temperature is less than 700 degrees C may arise. On the other hand, when the processing time exceeds 10 hours, it becomes manufacture top cost quantity and is not realistic. Moreover, after the low activation of the above-mentioned bottom acid-ized activity zone puts this in in housing, it is performed to either before putting in.

[0031]

[Function and Effect] In the 3 yuan exhaust air purification approach of this invention, exhaust air is purified to the upstream of exhaust air flow by arranging a bottom acid-ized activity zone, arranging a high oxidation activity zone to the downstream, and passing sequential exhaust air among these.

[0032] Exhaust air is first introduced into the above-mentioned bottom acid-ized activity zone. This bottom acid-ized activity zone is mainly NO<sub>x</sub>. The bottom acid-ized activity catalyst which controls oxidation reaction of CO and HC for the purpose of purification is supported. So, it is NO<sub>x</sub> when a rarefaction side has exhaust air according to the above-mentioned catalyst.

Purification is performed.

[0033] Namely, NO<sub>x</sub> by oxidation reaction of CO and HC, and CO and HC since oxygen exists so much in the above-mentioned rarefaction side A reduction reaction arises-like. Since the above-mentioned oxidation reaction is controlled in the above-mentioned bottom acid-ized activity zone, it is NO<sub>x</sub>. The reduction reaction by CO and HC can be activated. Therefore, it is NO<sub>x</sub> when a rarefaction side has exhaust air in the above-mentioned bottom acid-ized activity zone. Purification is efficient and is performed.

[0034] Next, exhaust air is introduced into a high oxidation activity zone after passing through a bottom acid-ized activity zone. The usual three way component catalyst is supported by the above-mentioned quantity oxidation activity zone. Therefore, when a rich side has above-mentioned exhaust air, purification of NO<sub>x</sub>, and CO and HC which was not able to be purified in the bottom acid-ized activity zone can be performed to the same extent as the former. In addition, the property Fig. of the three way component catalyst of bottom acid-ized activity processed as reference so that the above-mentioned oxidation reaction might be controlled is shown in drawing 3.

[0035] NO<sub>x</sub> [ according to this drawing ] by the side of rarefaction The rate of purification improves more greatly than the conventional catalyst, and, therefore, becomes as wide [ the width of face of an A/F window ] as  $\Delta\lambda=0.021$ . However, since CO by the side of rich and the rate of purification of HC are getting worse greatly, it is not only desirable to replace and use the three way component catalyst of bottom acid-ized activity for the conventional three way component catalyst.

[0036] NO<sub>x</sub> [ like the above, the catalyst of above-mentioned bottom acid-ized activity is arranged in a bottom acid-ized activity zone in this invention, and ] by the side of rarefaction The role to purify and the role which expands the width of face of an A/F window are given. And NO<sub>x</sub> [ the high oxidation activity zone which has the usual catalyst in the downstream of the exhaust air flow of the above-mentioned bottom acid-ized activity zone is arranged, and ] by the

side of rich The role which purifies CO and HC is given. Thereby, 3 yuan exhaust air purification of the rate of high purification is both attained at a rich side at a rarefaction side.

[0037] Furthermore, for the same reason as \*\*\*\*, 3 yuan exhaust air purification of the rate of high purification is possible for the catalytic converter of this invention, and it has the large A/F window. Moreover, the manufacture approach \*\*\*\*\* of this invention and the catalytic converter which was excellent like \*\*\*\* can be obtained.

[0038] Like the above, according to this invention, the rate of purification is high and the large 3 yuan exhaust air purification approach, the catalytic converter, and its manufacture approach of an A/F window can be offered.

[0039]

[Example]

It explains using drawing 1 and drawing 2 about the catalytic converter used for the 3 yuan exhaust air purification approach and this concerning the example of example 1 this invention. In addition, the catalytic converter of this example is a catalytic converter with which the automobile whose engine total cubic displacement is 1.8l. is equipped.

[0040] As shown in drawing 1, the catalytic converter 1 of this example comes to arrange the three way component catalyst for purifying the exhaust air 19 discharged from an engine in housing 10. And when the upstream of exhaust air flow has exhaust air 19 rather than theoretical air fuel ratio at a rarefaction side, it is mainly NO<sub>x</sub>. The bottom acid-ized activity zone 11 in which the three way component catalyst for purifying was formed is arranged.

[0041] It is NO<sub>x</sub> when a rich below theoretical air fuel ratio side has CO and HC which remain on the other hand during the exhaust air which passed through the bottom acid-ized activity zone to the downstream, and exhaust air 19. And it comes to arrange the high oxidation activity zone 12 in which the three way component catalyst for purifying CO and HC was formed.

[0042] In the above-mentioned catalytic converter 1, the volume of the support 100 which supports a three way component catalyst is 1.3l. And the bottom acid-ized activity zone 11 is a field equivalent to the whole upstream support products 4/5 of the above-mentioned support 100. Moreover, the high oxidation activity zone 12 is a field equivalent to one fifth of the downstream of the above-mentioned support.

[0043] The catalyst components of the above-mentioned three way component catalyst are platinum and a rhodium. Platinum is [ 0.2g / l. //and the rhodium of the support concentration to the support of the catalyst component of the bottom acid-ized activity zone 11 ] 0.04g/l. Moreover, as shown in the below-mentioned example 2, bottom acid-ized activity processing has been beforehand performed to these catalyst components. Moreover, platinum is [ 2g / l. //and the rhodium of the support concentration of the catalyst component of the above-mentioned quantity oxidization activity zone 12 ] 0.4g/l.

[0044] Next, it explains per [ in this example ] operation effectiveness. In purifying exhaust air 19, with the catalytic converter 1 of this example, exhaust air 19 is first introduced into the above-mentioned bottom acid-ized activity zone 11. This bottom acid-ized activity zone 11 is mainly NO<sub>x</sub>. It aims at purification and CO and the bottom acid-ized activity catalyst which controls oxidation reaction of HC are supported. So, it is NO<sub>x</sub> when a rarefaction side has exhaust air 19 according to the above-mentioned catalyst. Purification is performed.

[0045] Namely, NO<sub>x</sub> by oxidation reaction of CO and HC, and CO and HC since oxygen exists so much in the above-mentioned rarefaction side A reduction reaction arises-like. Since the above-mentioned oxidation reaction is controlled in the above-mentioned bottom acid-ized activity zone 11, it is NO<sub>x</sub>. The reduction reaction by CO and HC can be activated. Therefore, it

is NO<sub>x</sub> when a rarefaction side has exhaust air 19 in the above-mentioned bottom acid-ized activity zone 11. Purification is efficient and is performed.

[0046] Next, after passing through the bottom acid-ized activity zone 11, exhaust air 19 is introduced into the high oxidation activity zone 12. The usual three way component catalyst is supported by the above-mentioned quantity oxidation activity zone 12. Therefore, NO<sub>x</sub> which was not able to be purified in the bottom acid-ized activity zone 11 when a rich side had above-mentioned exhaust air 19 And CO and HC can be purified to the same extent as the former.

[0047] Next, the property of the rate of purification of the exhaust air 19 with a temperature of 300 degrees C by the catalytic converter 1 of this example is shown in drawing 2 . It is NO<sub>x</sub> when a rarefaction side has exhaust air, as found in this drawing. The rate of purification is NO<sub>x</sub>, when it improves greatly because of the bottom acid-ized activity zone 11 and a rich side has exhaust air. And the rate of purification of CO and HC is larger than the catalyst (refer to drawing 3 ) of bottom acid-ized activity because of the high oxidation activity zone 12, and a usual three way component catalyst and this usual extent are secured.

[0048] Furthermore, NO<sub>x</sub> in case a rarefaction side has exhaust air Since the rate of purification improved greatly, the width of face of an A/F window is also improving by about 10 times with  $\Delta\lambda=0.033$  compared with the conventional three way component catalyst (refer to drawing 4 ). Therefore, according to this example, the rate of purification is high and the large 3 yuan exhaust air purification approach, the catalytic converter, and its manufacture approach of an A/F window can be offered.

[0049] Furthermore, in the conventional catalytic converter, the support concentration of platinum is [ the support concentration of 1.0g / l. //and a rhodium ] about 0.2g/l. Therefore, platinum is [ 1.3g and the rhodium of the amount of support of a catalyst in the converter which are this example and the same size ] 0.26g. The total amount of support of a catalyst in the catalytic converter 1 of this example is as follows.

[0050] Platinum bottom acid-ized activity zone 1.3 l.  $\times(4/5) \times 0.2\text{g/l.} = 0.208\text{g}$  quantity oxidation activity zone 1.3 l.  $\times(1/5) \times 2\text{g/l.} = \text{the } 0.52\text{g}$  total amount of support  $0.208\text{g}+0.52\text{g}=0.728\text{g}$ [0051]

Rhodium bottom acid-ized activity zone 1.3 l.  $\times(4/5) \times 0.04\text{g/l.} = 0.0416\text{g}$  quantity oxidation activity zone 1.3 l.  $\times(1/5) \times 0.4\text{g/l.} = \text{the } 0.104\text{g}$  total amount of support

$0.0416\text{g}+0.104\text{g}=0.1456\text{g}$ [0052] Therefore, the amount of support of a catalyst is reduced to 56% of the conventional catalytic converter, and the catalytic converter 1 of this example has a cheap manufacturing cost.

[0053] By the way, when high-concentration HC flows into a catalytic converter more temporarily than an engine, these HC may oxidize at once and a lot of heat may be generated. The heat of the above-mentioned large quantity was one of the causes of heat deterioration, such as support in the conventional catalytic converter, and a catalyst.

[0054] The bottom acid-ized activity zone 11 is established in the catalytic converter 1 of this example at the upstream of exhaust air flow. The above-mentioned bottom acid-ized activity zone 11 has low oxidation activity, and bottom acid-ized activity processing has been performed beforehand. For this reason, even if a lot of HC flows, the heat deterioration of support 100 does not happen, either, without [ therefore ] a lot of generation of heat arising. Therefore, the catalytic converter 1 of this example is long lasting.

[0055] The example of two examples explains the manufacture approach of the catalytic converter shown in the example 1. First, the three way component catalyst which becomes support from the platinum and the rhodium for bottom acid-ized activity zones is made to support. Platinum is [ 0.2g / l. //and the rhodium of the above-mentioned support concentration ]



0.04g/l. Moreover, the above-mentioned bottom acid-ized activity zone is prepared to four fifths of the whole support products.

[0056] Next, low activation is added to the above-mentioned bottom acid-ized activity zone. Within the non-oxidizing atmosphere which are 0.3% of oxygen, and 99.7% of nitrogen, the above-mentioned low activation makes temperature 850 degrees C, and performs it for 5 hours. This obtains the bottom acid-ized activity zone where oxidation activity was controlled. Next, the three way component catalyst for high oxidation activity zones is made to support to the one fifth of support remaining. Platinum is [ 2g / l. / /and the rhodium of the support concentration of the above-mentioned three way component catalyst ] 0.4g/l.

[0057] Then, the support which prepared both the above-mentioned zones in housing is arranged, and a catalytic converter is obtained. Others are the same as that of an example 1. The catalytic converter of this example can form a bottom acid-ized activity zone by the above-mentioned low activation, and can obtain the outstanding catalytic converter with the still wider width of face of an A/F window. In addition, it has the same operation effectiveness as an example 1.

[0058] In addition, it is necessary to surely perform the above-mentioned bottom acid-ized activity processing at the time of catalytic-converter manufacture, and must not carry out during real exhaust air. That is, in real exhaust air, since an oxygen density is correctly uncontrollable, a bottom acid-ized activity zone cannot be formed. Furthermore, during real exhaust air, CO and HC which are active species other than oxygen, H<sub>2</sub> O, etc. exist. And a catalytic converter carries out a temperature rise locally by the reaction of these active species. It becomes impossible in this case, to make uniform effectiveness of oxidation activity control of a bottom acid-ized activity zone.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-114116

(43) 公開日 平成8年(1996)5月7日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
F 0 1 N 3/28	3 0 1 Q			
	Z A B			
B 0 1 D 53/86	Z A B			
		B 0 1 D 53/ 36		Z A B
				1 0 3 B
審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 8 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平6-280080  
(22) 出願日 平成6年(1994)10月18日

(71) 出願人 000003609  
株式会社豊田中央研究所  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1  
(72) 発明者 横田 幸治  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内  
(72) 発明者 斎木 基久  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内  
(74) 代理人 弁理士 高橋 祥泰

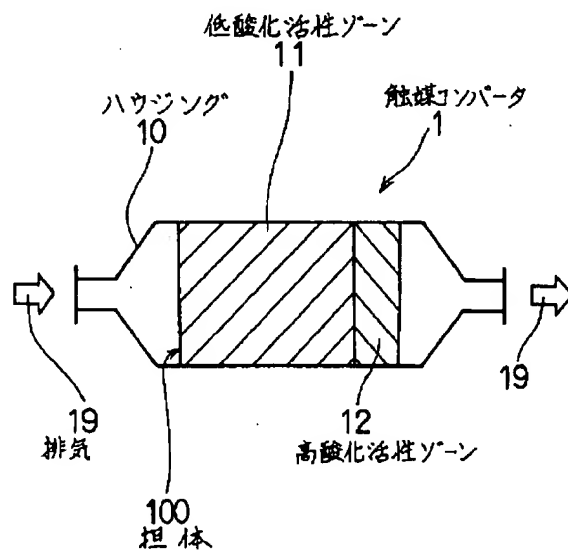
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 三元排気浄化方法、触媒コンバータ及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 浄化率が高く、A/Fウィンドの広い、三元排気浄化方法、触媒コンバータ及びその製造方法を提供しようとする。

【構成】 排気流れの上流側には、排気が理論空燃比よりも希薄側にあるときに、主としてNO<sub>x</sub>を浄化するための三元触媒を設けた低酸化活性ゾーンを配置し、一方、下流側には、排気が理論空燃比以下の過濃側にあるときに、NO<sub>x</sub>及びCO、HCを浄化するための三元触媒を設けた高酸化活性ゾーンを配置し、これらの間に順次排気を通して。低酸化活性ゾーンの三元触媒は高酸化活性ゾーンよりも、触媒成分の担持濃度が低い。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エンジンから排出される排気を三元触媒により浄化する三元排気浄化方法において、排気流れの上流側には、排気が理論空燃比よりも希薄側にあるときに、主としてNO<sub>x</sub>を浄化するための三元触媒を設けた低酸化活性ゾーンを配置し、一方、下流側には、排気が理論空燃比以下の過濃側にあるときに、NO<sub>x</sub>及びCO、HCを浄化するための三元触媒を設けた高酸化活性ゾーンを配置し、これらの間に順次排気を通過させることを特徴とする三元排気浄化方法。

【請求項2】 請求項1において、上記低酸化活性ゾーンの三元触媒は、上記高酸化活性ゾーンの三元触媒よりも、触媒成分の担持濃度が低いことを特徴とする三元排気浄化方法。

【請求項3】 ハウジング内にエンジンから排出される排気を浄化するための三元触媒を配置してなる触媒コンバータにおいて、排気流れの上流側には、排気が理論空燃比よりも希薄側にあるときに、主としてNO<sub>x</sub>を浄化するための三元触媒を設けた低酸化活性ゾーンを配置し、一方、下流側には、排気が理論空燃比以下の過濃側にあるときに、NO<sub>x</sub>及びCO、HCを浄化するための三元触媒を設けた高酸化活性ゾーンを配置してなることを特徴とする触媒コンバータ。

【請求項4】 請求項3において、上記低酸化活性ゾーンの三元触媒は、上記高酸化活性ゾーンの三元触媒よりも触媒成分の担持濃度が低いことを特徴とする触媒コンバータ。

【請求項5】 請求項3又は4において、上記三元触媒の触媒成分は、ロジウム、白金またはパラジウムのグループより選ばれる1種以上であって、かつ担体に対する低酸化活性ゾーンの触媒成分の担持濃度は0.001g/リットル～0.5g/リットルであることを特徴とする触媒コンバータ。

【請求項6】 請求項3～5のいずれか一項において、上記低酸化活性ゾーンの体積は、高酸化活性ゾーンの体積の1倍～20倍であることを特徴とする触媒コンバータ。

【請求項7】 排気流れの上流側には、排気が理論空燃比よりも希薄側にあるときに、主としてNO<sub>x</sub>を浄化するための三元触媒を設けた低酸化活性ゾーンを配置し、一方、下流側には、排気が理論空燃比以下の過濃側にあるときに、NO<sub>x</sub>及びCO、HCを浄化するための三元触媒を設けた高酸化活性ゾーンを配置したハウジングを有する、エンジンから排出される排気を浄化するための触媒コンバータを製造する方法であって、上記低酸化活性ゾーンは、予め酸素濃度0.05%～5%の酸化雰囲気中、温度700℃～1200℃の低活性化処理を施しておくことを特徴とする触媒コンバータの製造方法。

【請求項8】 請求項7において、上記低酸化活性ゾーンの三元触媒は、上記高酸化活性ゾーンの三元触媒より

も触媒成分の担持濃度が低いことを特徴とする触媒コンバータの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、例えば、火花点火系、圧縮着火式、スターリング等のエンジンより排出される排気中のNO<sub>x</sub>、CO、HCを浄化する三元排気浄化方法、その浄化方法に使用される触媒コンバータ及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】従来、自動車エンジン等の排気浄化に当っては、一つの触媒コンバータ内で、CO、HC、NO<sub>x</sub>を浄化する、いわゆる三元排気浄化方法が行なわれている。上記三元排気浄化方法に使用される触媒コンバータとしては、白金(Pt)、白金-ロジウム(Pt-Rh)、パラジウム(Pd)等の三元触媒成分を担体に担持してなる三元触媒を、ハウジング内に内蔵したものが用いられている。

【0003】ところで、上記三元触媒によって、排気中のCO、HC、NO<sub>x</sub>の同時浄化が最も効率良く行われるのは「空燃比」(以下A/Fとする)が理論空燃比(A/F=14.7、ただしガソリンの場合)に等しい時である。また、図4に示すごとく、理論空燃比における「空気過剰率」(以下λとする)は、1に等しい。

【0004】上記λが1以下、またはA/Fが理論空燃比以下となった過濃側においては(λ≤1、A/F≤14.7)、CO、HCの浄化率が悪化する。一方、上記λが1より大きい、またはA/Fが理論空燃比よりも大きくなった希薄側においては(λ>1、A/F>14.7)、NO<sub>x</sub>の浄化率が著しく悪化する。従って、三元排気浄化方法を実行するに当っては、エンジンの燃焼が常に、理論空燃比近傍の特定範囲内のλ及びA/Fを保持する排気を排出する必要がある。そのため、エンジンにおける、空気、燃料の混合率等は適宜制御する必要がある。そして、上記特定の範囲としては、一般に「A/Fウィンド」が採用される。

【0005】上記A/Fウィンドとは、図4に示すごとく、「λ=1、即ちA/Fが理論空燃比と等しくなる位置」と、「希薄側において、NO<sub>x</sub>浄化率が60%となる位置」とによって仕切られた区間を表している。また、A/Fウィンドの広さは、希薄側においてNO<sub>x</sub>浄化率が60%となるλの値より1をひいた、Δλによって表現される。例えば、図4に示す三元触媒のA/Fウィンドの広さは、Δλ=0.004である。

【0006】そして、上記三元排気浄化方法において、排気の浄化効率を高めるためには、触媒コンバータの三元触媒の担持量を増加させればよいことが知られている。

## 【0007】

【解決しようとする課題】しかしながら、触媒コンバー

タの触媒量を増加させることにより以下の問題が発生する。即ち、触媒の担持量を増加させることによって、触媒コンバータにおける、 $\lambda$ と $\text{NO}_x$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{HC}$ の浄化率との関係が変化し、 $\lambda=1$ 、即ち理論空燃比における浄化率は向上するが、希薄側における $\text{NO}_x$ 浄化率は低下してしまう。このためA/Fウィンドの幅が狭くなる。よって、より精密なA/F制御が必要となり、エンジン或いはその運転制御系のコスト等が増大するおそれがある。

【0008】本発明は、かかる問題点に鑑み、浄化率が10高く、A/Fウィンドの広い、三元排気浄化方法、触媒コンバータ及びその製造方法を提供しようとするものである。

【0009】

【課題の解決手段】本発明は、エンジンから排出される排気を三元触媒により浄化する三元排気浄化方法において、排気流れの上流側には、排気が理論空燃比よりも希薄側にあるときに、主として $\text{NO}_x$ を浄化するための三元触媒を設けた低酸化活性ゾーンを配置し、一方、下流側には、排気が理論空燃比以下の過濃側にあるときに、20  $\text{NO}_x$ 及び $\text{CO}$ 、 $\text{HC}$ を浄化するための三元触媒を設けた高酸化活性ゾーンを配置し、これらの間に順次排気を通過させることを特徴とする三元排気浄化方法にある。

【0010】本発明において最も注目すべきことは、排気流れの上流側には、上記低酸化活性ゾーンを配置し、下流側には、上記高酸化活性ゾーンを配置することである。

【0011】上記低酸化活性ゾーンは、排気が希薄側にあるときに、後述のごとく、 $\text{HC}$ 及び $\text{CO}$ の酸化が抑制される、低酸化活性状態におかれている。上記低酸化30 活性ゾーンは、上述の状態を保持するために、高酸化活性ゾーンの三元触媒よりも、触媒成分の担体への担持濃度が薄くなっている。なお、上記高酸化活性ゾーンは、従来の三元触媒と同程度の酸化活性状態におかれ、また触媒の担持濃度も従来の触媒コンバータと同程度である。

【0012】次に、上述の三元排気浄化方法を達成するための、触媒コンバータの構成について説明する。即ち、ハウジング内にエンジンから排出される排気を浄化するための三元触媒を配置してなる触媒コンバータにおいて、排気流れの上流側には、排気が理論空燃比よりも希薄側にあるときに、主として $\text{NO}_x$ を浄化するための三元触媒を設けた低酸化活性ゾーンを配置し、一方、下流側には、排気が理論空燃比以下の過濃側にあるときに、40  $\text{NO}_x$ 及び $\text{CO}$ 、 $\text{HC}$ を浄化するための三元触媒を設けた高酸化活性ゾーンを配置してなることを特徴とする触媒コンバータである。

【0013】また、上記低酸化活性ゾーンの三元触媒は、上記高酸化活性ゾーンの三元触媒よりも触媒成分の担持濃度が低い。

【0014】上記低酸化活性ゾーンは、三元触媒を担持する排気流れ上流側の担体の一部分に設けられている。低酸化活性ゾーンにおいては、後述のごとく担体の単位体積あたりの触媒成分の担持濃度が低くなっており、また、予め該触媒成分には低酸化活性処理が施されている。

【0015】そして、高酸化活性ゾーンは、上記低酸化活性ゾーンと排気流れの下流側において隣接しており、その触媒濃度は、従来の触媒コンバータの触媒濃度とはほぼ同様である。上記低酸化活性ゾーンと高酸化活性ゾーンとは、同一の担体に設けることができる。また、異なる担体に設け、各担体を順次ハウジングに配置することもできる。

【0016】上記三元触媒の触媒成分は、ロジウム、白金またはパラジウムのグループより選ばれる1種以上であって、かつ担体に対する低酸化活性ゾーンの触媒成分の担持濃度は0.001g/リットル～0.5g/リットルであることが好ましい。また、触媒成分として白金を使用する場合には適量のロジウムを添加することもできる。

【0017】上記担持濃度とは、担体の単位体積あたりに担持した触媒成分の重量(g/リットル)である。上記低酸化活性ゾーンは、触媒成分の担持濃度を0.001g/リットル以上とすることが好ましい。0.001g/リットル未満である場合には、 $\text{NO}_x$ 浄化にかかわる活性点が少なくなるため、 $\text{NO}_x$ 浄化率がかえって低下するおそれがある。また、排気浄化中における、排気中の灰分の堆積による活性低下の影響が相対的に大きくなり、劣化が著しくなるため安定な性能が得られなくなる。

【0018】一方、上記担持濃度が0.5g/リットルを越えた場合には、触媒の酸化活性が増大し、単位体積あたりの発熱量が増大する。このため、 $\text{NO}_x$ の浄化率が低下するおそれがある。なお、より好ましい担持濃度は、下限が0.03g/リットルである。

【0019】次に、上記高酸化活性ゾーンにおける触媒成分の担持濃度は、低酸化活性ゾーンとは逆に、触媒成分の担持濃度が濃ければ濃いほど好ましい。そして、触媒成分が白金である場合には、担持濃度が2～5g/リットルであることが好ましい。また、パラジウムである場合には、担持濃度が2～20g/リットルであることが好ましい。

【0020】上記範囲の上限よりも、触媒成分を多く担持させても、排気の浄化率は飽和的であるため、排気浄化に寄与しない無駄な触媒となるおそれがある。また、上記範囲の下限未満の場合には、高酸化活性ゾーンの機能が低下するおそれがある。

【0021】次に、上記低酸化活性ゾーンの体積は、高酸化活性ゾーンの体積の1倍～20倍であることが好ましい。上記低酸化活性ゾーンの体積が、高酸化活性ゾー50

ンの1倍未満の場合には、NOx 浄化が終わらない内に、排気が高酸化活性ゾーンに流出してしまうおそれがある。この場合には、排気が希薄側にあるときに、NOx の浄化率が低下し、A/Fウィンドが狭くなるおそれがある。

【0022】また、低酸化活性ゾーンの体積を、高酸化活性ゾーンの20倍を越える体積としても、低酸化活性ゾーンの途中でNOx 浄化は殆ど終了している。従って、NOx の浄化効率率は向上しない。なお、より好ましくは、低酸化活性ゾーンの体積の上限は、高酸化活性ゾーンの10倍以下とする。

【0023】また、希薄側のNOx 浄化には時間がかかるため、低酸化活性ゾーンは、通過する排気中のNOx 浄化が終了するだけの排気流れの径路長さが必要である。一方、過濃側におけるNOx 浄化、CO、HC浄化は短時間で終了するため、高酸化活性ゾーンは短くてもよい。

【0024】例えば、普通車に装備する触媒コンバータであれば、低酸化活性ゾーンの長さは5cm～50cmとするのが好ましく、更に好ましい上限としては30cm、下限としては10cmである。一方、高酸化活性ゾーンの長さは0.5cm～10cmとするのが好ましく、更に好ましい上限としては5cm、下限としては1cmである。即ち、上記上限よりも各ゾーンが長くとも、排気浄化は各ゾーン途中で終了しており、各ゾーンを長くする意味がない。一方上記下限よりも短ければ排気浄化が終了しないおそれがある。

【0025】次に、上記触媒コンバータを製造するに当たっては、排気流れの上流側には、排気が理論空燃比よりも希薄側にあるときに、主としてNOx を浄化するための三元触媒を設けた低酸化活性ゾーンを配置し、一方、下流側には、排気が理論空燃比以下の過濃側にあるときに、NOx 及びCO、HCを浄化するための三元触媒を設けた高酸化活性ゾーンを配置したハウジングを有する、エンジンから排出される排気を浄化するための触媒コンバータを製造する方法であって、上記低酸化活性ゾーンは、予め酸素濃度0.05%～5%の酸化雰囲気中、温度700℃～1200℃の低活性化処理を施しておくことを特徴とする触媒コンバータの製造方法がある。

【0026】ここに重要なことは、低酸化活性ゾーンを上記のごとく低活性化処理した後に、高活性化ゾーンを配置することである。上記低酸化活性処理は、予め三元触媒の粒径をそろえて、かつ、担体上に適度に分散させることにより、使用中の凝集による劣化を防止し、かつ、三元触媒から担体への熱移動を円滑にすることを目的とするからである。それゆえ、両ゾーンについて共に上記処理を行ってはいならない。また、上記低酸化活性ゾーンの三元触媒は、上記高酸化活性ゾーンの三元触媒よりも触媒成分の担持濃度が低いことが好ましい。

【0027】上記低活性化処理において、酸素濃度が0.05%未満である場合には、低活性化処理に必要な時間を長くするか、低活性化処理の温度を例えば1300℃という高温にしなければ、目的の低酸化活性ゾーンを得ることができない。この場合には、三元触媒を担持する担体において、これを構成するアルミナが変態し、比表面積が著しく低下するため、担持した三元触媒が凝集する。また、三元触媒としてロジウムを使用した場合には、ロジウムがアルミナと反応し、不活性化する。これらの現象により、酸化活性とNOx 浄化活性とのバランスがとれなくなるおそれがある。

【0028】一方、酸素濃度が5%より大きい場合には、触媒中の触媒成分が不均一に凝集する。この場合には、NOx の浄化率が低下するおそれがある。なお、上記酸素濃度のより好ましい範囲は、上限を3%、下限を0.1%とすることである。

【0029】また、上記低活性化処理の温度が700℃未満の場合には、低酸化活性が得られず、従って希薄側におけるNOx 浄化能力が不足するおそれがある。一方、1200℃を越える場合には、担体を構成するアルミナが変態するおそれがある。

【0030】また、上記低活性化処理の処理時間は、1時間～10時間であることが好ましい。上記処理時間が1時間未満である場合には、処理温度が700℃未満である場合と同様の問題が生じるおそれがある。一方、処理時間が10時間を越える場合には、製造上コスト高になり、現実的ではない。また、上記低酸化活性ゾーンの低活性化処理は、これをハウジング内に入れた後、或いは入れる前のいずれかに行う。

【0031】

【作用及び効果】本発明の三元排気浄化方法においては、排気流れの上流側には、低酸化活性ゾーンを配置し、下流側には高酸化活性ゾーンを配置し、これらの間に順次排気を通過させることにより、排気の浄化を行う。

【0032】最初に上記低酸化活性ゾーンに排気を導入する。この低酸化活性ゾーンは、主としてNOx の浄化を目的とし、CO、HCの酸化反応を抑制する低酸化活性触媒が担持されている。それ故、上記触媒によって、排気が希薄側にあるときに、NOx の浄化が行われる。

【0033】即ち、上記希薄側では、酸素が多量に存在するので、CO、HCの酸化反応と、CO、HCによるNOx の還元反応が併行的に生じる。上記低酸化活性ゾーンにおいては、上記酸化反応が抑制されているので、NOx のCO、HCによる還元反応を活発化することができる。よって、上記低酸化活性ゾーンにおいては、排気が希薄側にあるときNOx 浄化が高効率で行われる。

【0034】次に、低酸化活性ゾーンを通過した後、排気は高酸化活性ゾーンに導入される。上記高酸化活性ゾーンには通常の三元触媒が担持されている。そのため、

上記排気が過濃側にあるとき、低酸化活性ゾーンにおいて浄化できなかった、NO<sub>x</sub>及びCO、HCの浄化を従来と同程度に行うことができる。なお、参考として、上記酸化反応を抑制するように処理した、低酸化活性の三元触媒の特性図を図3に示す。

【0035】同図によれば、希薄側におけるNO<sub>x</sub>浄化率は、従来の触媒よりも大きく向上し、よってA/Fウィンドの幅も $\Delta\lambda=0.021$ と広がる。しかし、過濃側におけるCO、HCの浄化率が大きく悪化しているため、単に低酸化活性の三元触媒を、従来の三元触媒に置き換えて使用することは好ましくない。

【0036】上記のごとく、本発明においては、上述の低酸化活性の触媒を、低酸化活性ゾーンに配置し、希薄側におけるNO<sub>x</sub>を浄化する役割とA/Fウィンドの幅を広げる役割を持たせている。そして、上記低酸化活性ゾーンの排気流れの下流側に、通常の触媒を有する高酸化活性ゾーンを配置し、過濃側におけるNO<sub>x</sub>と、CO、HCを浄化する役割を持たせてある。これにより、希薄側においても過濃側においても、共に高浄化率の三元排気浄化が可能となる。

【0037】更に、本発明の触媒コンバータは、上述と同様の理由により、高浄化率の三元排気浄化が可能で、広いA/Fウィンドを有している。また、本発明の製造方法によれば、上述のごとく優れた触媒コンバータを得ることができる。

【0038】上記のごとく、本発明によれば、浄化率が高く、A/Fウィンドの広い、三元排気浄化方法、触媒コンバータ及びその製造方法を提供することができる。

【0039】

【実施例】

実施例1

本発明の実施例にかかる三元排気浄化方法及びこれに用いる触媒コンバータにつき、図1、図2を用いて説明する。なお、本例の触媒コンバータは、エンジン総排気量が1.8リットルの自動車に装備する触媒コンバータである。

【0040】図1に示すごとく、本例の触媒コンバータ1は、ハウジング10内にエンジンから排出される排気19を浄化するための三元触媒を配置してなる。そして、排気流れの上流側には、排気19が理論空燃比よりも希薄側にあるときに、主としてNO<sub>x</sub>を浄化するための三元触媒を設けた低酸化活性ゾーン11を配置する。

【0041】一方、下流側には、低酸化活性ゾーンを通過した排気中に残存するCO、HC、及び排気19が理論空燃比以下の過濃側にあるときに、NO<sub>x</sub>及びCO、HCを浄化するための三元触媒を設けた高酸化活性ゾーン12を配置してなる。

【0042】上記触媒コンバータ1において、三元触媒を担持する担体100の体積は1.3リットルである。そして、低酸化活性ゾーン11は、上記担体100の上

流側担体全体積4/5に相当する領域である。また、高酸化活性ゾーン12は、上記担体の下流側の1/5に相当する領域である。

【0043】上記三元触媒の触媒成分は白金とロジウムである。低酸化活性ゾーン11の触媒成分の担体に対する担持濃度は、白金が0.2g/リットル、ロジウムが0.04g/リットルである。また、後述の実施例2に示すごとく、これらの触媒成分には予め低酸化活性処理が施されてある。また、上記高酸化活性ゾーン12の触媒成分の担持濃度は、白金が2g/リットル、ロジウムが0.4g/リットルである。

【0044】次に、本例における作用効果につき説明する。本例の触媒コンバータ1により、排気19の浄化を行うにあたっては、まず、排気19を、上記低酸化活性ゾーン11に導入する。この低酸化活性ゾーン11は、主としてNO<sub>x</sub>の浄化を目的としており、CO、HCの酸化反応を抑制する低酸化活性触媒が担持されている。それ故、上記触媒によって、排気19が希薄側にあるときNO<sub>x</sub>の浄化が行われる。

【0045】即ち、上記希薄側では、酸素が多量に存在するので、CO、HCの酸化反応と、CO、HCによるNO<sub>x</sub>の還元反応が併行的に生じる。上記低酸化活性ゾーン11においては、上記酸化反応が抑制されているので、NO<sub>x</sub>のCO、HCによる還元反応を活性化することができる。よって、上記低酸化活性ゾーン11においては、排気19が希薄側にあるときNO<sub>x</sub>浄化が高効率で行われる。

【0046】次に、低酸化活性ゾーン11を通過した後、排気19は高酸化活性ゾーン12に導入される。上記高酸化活性ゾーン12には通常の三元触媒が担持されている。そのため、上記排気19が過濃側にあるとき、低酸化活性ゾーン11において浄化できなかった、NO<sub>x</sub>及びCO、HCの浄化を従来と同程度に行うことができる。

【0047】次に、本例の触媒コンバータ1による、温度300℃の排気19の浄化率の特性を、図2に示す。同図より知れるごとく、排気が希薄側にある時、NO<sub>x</sub>浄化率は、低酸化活性ゾーン11のために大きく向上し、かつ排気が過濃側にある時、NO<sub>x</sub>及びCO、HCの浄化率は、高酸化活性ゾーン12のために、低酸化活性の触媒(図3参照)よりは大きく、通常の三元触媒と同程度が確保されている。

【0048】更に、排気が希薄側にある時のNO<sub>x</sub>浄化率が大きく向上したため、A/Fウィンドの幅も従来の三元触媒に比べ(図4参照)、 $\Delta\lambda=0.033$ と10倍近く向上している。従って、本例によれば、浄化率が高く、A/Fウィンドの広い、三元排気浄化方法、触媒コンバータ及びその製造方法を提供することができる。

【0049】更に、従来の触媒コンバータでは、白金の担持濃度が1.0g/リットル、ロジウムの担持濃度が

0.2 g/リットル程度である。従って、本例と同サイズであるコンバータにおける、触媒の担持量は、白金が1.3 g、ロジウムが0.26 gである。本例の触媒コンバータ1における、触媒の総担持量は以下の通りである。

【0050】白金

低酸化活性ゾーン 1.3リットル×(4/5)×0.2 g/リットル=0.208 g

高酸化活性ゾーン 1.3リットル×(1/5)×2 g/リットル=0.52 g

総担持量 0.208 g+0.52 g=0.728 g

【0051】ロジウム

低酸化活性ゾーン 1.3リットル×(4/5)×0.04 g/リットル=0.0416 g

高酸化活性ゾーン 1.3リットル×(1/5)×0.4 g/リットル=0.104 g

総担持量 0.0416 g+0.104 g=0.1456 g

【0052】従って、本例の触媒コンバータ1は、触媒の担持量が、従来の触媒コンバータの56%まで低減され、製造コストが安価である。

【0053】ところで、エンジンより一時的に高濃度のHCが触媒コンバータに流入した場合、これらのHCが一度に酸化され、多量の熱を発生することがある。上記多量の熱が、従来の触媒コンバータにおける、担体、触媒等の熱劣化の原因のひとつであった。

【0054】本例の触媒コンバータ1には、排気流の上流側に低酸化活性ゾーン11が設けられている。上記低酸化活性ゾーン11は、酸化活性が低く、また予め低酸化活性処理が施されてある。このため、多量のHCが流入しても、多量の発熱が生じることもなく、従って、担体100の熱劣化も起らない。よって、本例の触媒コンバータ1は長寿命である。

【0055】実施例2

本例は、実施例1に示した触媒コンバータの製造方法について説明する。まず、担体に、低酸化活性ゾーン用の白金とロジウムよりなる三元触媒を担持させる。上記担持濃度は、白金が0.2 g/リットル、ロジウムが0.04 g/リットルである。また、上記低酸化活性ゾーンは、担体の全体積の4/5に対して設ける。

【0056】次に、上記低酸化活性ゾーンに低活性化処理を加える。上記低活性化処理は、酸素0.3%、窒素99.7%である非酸化性雰囲気内で、温度を850℃とし、5時間行う。これにより、酸化活性の抑制された低酸化活性ゾーンを得る。次に、担体の残りの1/5に対して、高酸化活性ゾーン用の三元触媒を担持させる。上記三元触媒の担持濃度は、白金が2 g/リットル、ロジウムが0.4 g/リットルである。

【0057】その後、ハウジング内に上記両ゾーンを設けた担体を配置し、触媒コンバータを得る。その他は、実施例1と同様である。本例の触媒コンバータは、上記低活性化処理により低酸化活性ゾーンを形成し、A/Fウィンドの幅が更に広い、優れた触媒コンバータを得ることができる。その他実施例1と同様の作用効果を有する。

【0058】なお、上記低酸化活性処理は、必ず触媒コンバータ製造時に行う必要があり、実排気中において行ってはならない。即ち、実排気中では、酸素濃度を正確に制御できないため、低酸化活性ゾーンを形成することができない。更に、実排気中には、酸素以外の活性種である、CO、HC、H<sub>2</sub>O等が存在する。そして、これらの活性種の反応によって、触媒コンバータが局部的に温度上昇する。この場合には、低酸化活性ゾーンの酸化活性抑制の効果を均一とすることができなくなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1における、触媒コンバータの説明図。

【図2】実施例1における、触媒コンバータの空気過剰率とNO<sub>x</sub>、CO、HCの浄化率との関係を表す線図。

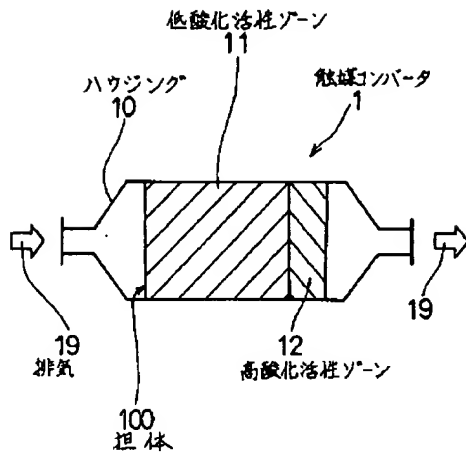
【図3】低酸化活性の三元触媒における、空気過剰率とNO<sub>x</sub>、CO、HCの浄化率との関係を表す線図。

【図4】従来の三元触媒における、空気過剰率とNO<sub>x</sub>、CO、HCの浄化率との関係を表す線図。

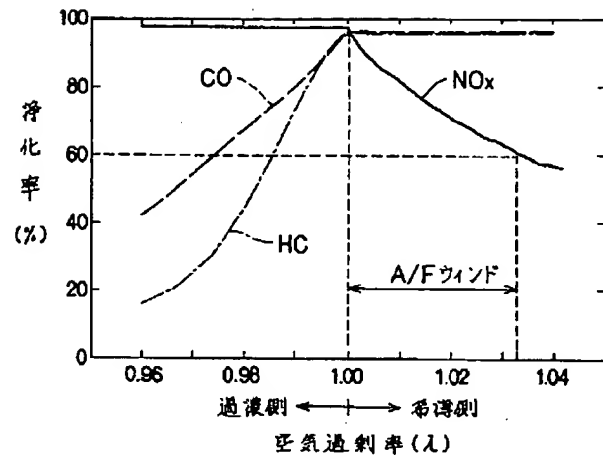
【符号の説明】

- 1... 触媒コンバータ、
- 10... ハウジング、
- 100... 担体、
- 11... 低酸化活性ゾーン、
- 12... 高酸化活性ゾーン、
- 19... 排気、

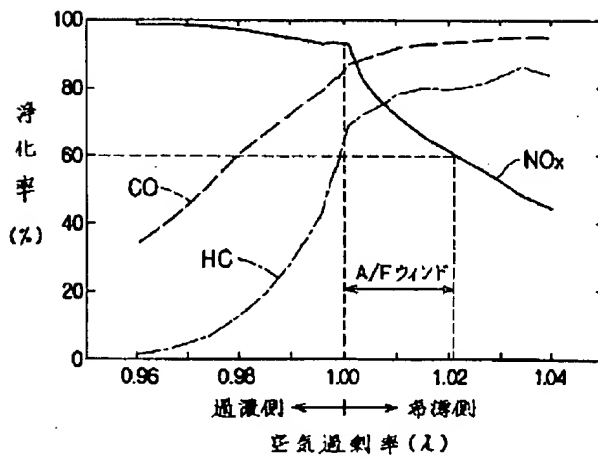
【図1】



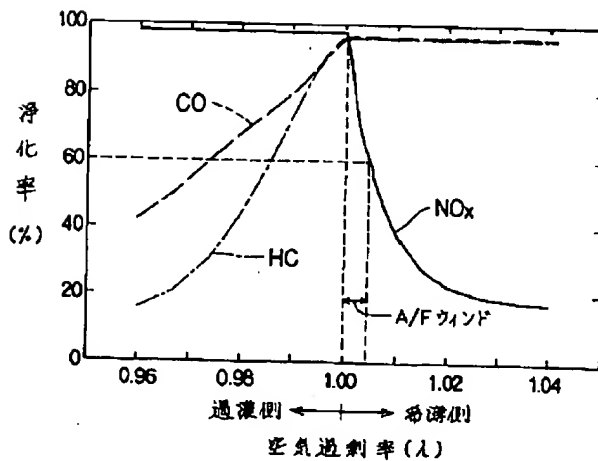
【図2】



【図3】



【図4】





フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
B 0 1 D 53/94

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72)発明者 片岡 匡男  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 大島 雄次郎  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**